

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И МАГНИТНЫХ СТРУКТУР В РЯДЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭРБИЕВОГО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЗОНДА

© 2007 г. Т. Н. Станиславчук*, Е. П. Чукалина*, канд. физ.-мат. наук;
Л. Н. Безматерных**, канд. физ.-мат. наук

* Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская область

** Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск

E-mail: echukalina@isan.troitsk.ru

Исследованы обменные расщепления в спектрах Er^{3+} , введенного в качестве спектроскопического зонда в редкоземельные ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Gd}$). Определены значения температур магнитного упорядочения (38 ± 1 К для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 39 ± 1 К для $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 41 ± 1 К для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 37 ± 1 К для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$) и спин-переориентационного перехода в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$: $T_R = 7,5 \pm 0,5$ К. На основании сравнения спектров Er^{3+} в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, магнитная структура которого известна, и в других ферроборатах сделан вывод об ориентации магнитных моментов железа M_{Fe} в магнитоупорядоченном состоянии: $M_{\text{Fe}} \perp c$ для ферроборатов иттрия и эрбия, $M_{\text{Fe}} \parallel c$ – для ферробората тербия.

Коды OCIS: 160.2260.

Поступила в редакцию 28.02.2006.

Соединения с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Sc}$) кристаллизуются в тригональной структуре типа хангита и описываются пространственной группой $R32 (D_3^7)$ [1–4]. Изолированные октаэдры FeO_6 соединены гранями таким образом, что образуют винтовые цепочки, параллельные кристаллографической оси c . Отдельные цепочки соединены с помощью искаженных многогранников RO_6 и двух типов треугольных групп BO_3 . Ионы R^{3+} занимают одну позицию с тригональной симметрией D_3 . Алюминаты из этого семейства ($\text{M} = \text{Al}$) обладают хорошими люминесцентными и нелинейными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для квантовой и оптоэлектроники. Отсутствие концентрационного тушения люминесценции, которое позволяет вводить большие концентрации активных лазерных ионов вплоть до 100%, и высокая эффективность лазерных переходов позволяют создавать на основе кристаллов боратов миниатюрные лазеры средней мощности. Так, в качестве активной среды для подобного лазера служит $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [5]. Миниатюрные, но довольно мощные лазеры применяются, в частности, для связи и обработки информации. Нелинейные оптические свойства кристаллов боратов с $\text{M} = \text{Al}$ позволяют применять их в качестве эффективных лазеров с самоудвоением частоты и смешением частот [5–7]. Так, на иттрий-алюминиевом борате с неодимом ($\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$) можно одновременно получить лазерное излучение трех основных цветов: синего, зеленого и красного [6], что представляет интерес для развития технологии создания высококачественных и ярких дисплеев. В то же вре-

мя кристаллы редкоземельных (РЗ) ферроборатов, магнитная подсистема которых состоит из ионов разного сорта: РЗ 4f-ионов и 3d-ионов железа, образующих квазиодномерную структуру, – интересны с точки зрения магнетизма. Однако свойства РЗ ферроборатов изучены мало.

Исследования магнитных свойств ферроборатов были проведены в работах [3, 8–13]. По зависимости от температуры магнитной восприимчивости кристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}, \text{Nd}, \text{La}$) [3] было зарегистрировано антиферромагнитное упорядочение при температурах Нееля $T_N = 39,5, 32$ и 32 К соответственно. Позже магнитное упорядочение как фазовый переход второго рода было обнаружено по температурной зависимости спектров пропускания монокристаллов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_N = 33$ К [8]. Комплексное исследование целого ряда ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$) было проведено в работе [10] на порошковых образцах. Измерения зависимостей от температуры магнитной восприимчивости и удельной теплоемкости позволили построить зависимость температуры магнитного упорядочения T_N от ионного радиуса R^{3+} [10]. Выяснилось, что температура Нееля не зависит от магнитного момента РЗ иона и линейно возрастает при уменьшении его ионного радиуса. Наиболее полное исследование ориентированных монокристаллов ферроборатов было проведено для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. По зависимостям от температуры теплоемкости, спектров комбинационного рассеяния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и спектров поглощения Nd^{3+} -зонда в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [11] были выявлены три фазовых перехода: структурный переход первого рода при $T_c = 156$ К, магнитное упорядочение как переход второго рода при

$T_N = 37$ К и спин-переориентационный переход первого рода при $T_R = 9$ К. В рентгеноструктурных исследованиях монокристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ было установлено, что при $T_c = 156$ К симметрия структуры понижается и описывается тригональной группой $P3_121 (D_3^4)$, причем остается одна позиция для РЗ иона, симметрия ее понижается от D_3 до C_2 [4].

В работе [11] с использованием данных магнитных измерений [9] был сделан вывод об ориентации магнитных моментов ионов Fe^{3+} : выше 9 К – перпендикулярно к оси c (упорядочение типа легкая плоскость), ниже 9 К – вдоль оси c (упорядочение типа легкая ось). Этот вывод был независимо подтвержден в исследованиях монокристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с использованием метода антиферромагнитного резонанса [12].

Ориентация магнитных моментов железа в магнитоупорядоченной фазе для других ферроборатов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $\text{R} \neq \text{Gd}$ неизвестна. Настоящая работа посвящена исследованию магнитных фазовых переходов и магнитных структур в монокристаллах ферроборатов гадолиния, тербия, эрбия и иттрия с использованием эрбиевого спектроскопического зонда.

Эксперимент

Прозрачные зеленые монокристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, активированные 1% эрбия и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из растворов-расплавов на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ [14]. Из выращенных монокристаллов были вырезаны неориентированные пластинки толщиной 0,2–4 мм.

Образец на специальной вставке помещался в оптический гелиевый криостат, где находился в парах гелия. Для измерения использовалась термопара $\text{Cu:Cu}_{1-x}\text{Fe}_x$, измерительный спай которой находился в рабочей камере рядом с образцом. Система регулировки позволяла проводить измерения температуры с погрешностью $\pm 0,5$ К и стабилизацией $\pm 0,05$ К. Спектры пропускания образцов монокристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Er}^{3+}$ (1 ат.%), $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Er}^{3+}$ (1 ат.%), $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4\text{:Er}^{3+}$ (1 ат.%) и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были зарегистрированы в спектральной области 4000–14 000 см^{-1} при температурах от 4,2 К до 300 К с разрешением от 1 до 0,2 см^{-1} с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения BOMEM DA3.002 с охлаждаемым азотом приемником InSb .

Экспериментальные результаты и обсуждение

Зеленый цвет ферроборатов обусловлен широкими полосами поглощения ионов железа Fe^{3+} в красной области спектра [8, 15]. Наиболее удобным для наших исследований является нижайший по энергии переход $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} (спектральная область 6000–6800 см^{-1}), так как все другие оптические переходы иона Er^{3+} , лежащие в инфракрасной области спектра, попадают в область полос поглощения ионов Fe^{3+} . На рис. 1 представлены спектры пропускания в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ иона Er^{3+} в соединениях $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, легированных 1% эрбия, и в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 50$ К (парамагнитная фаза). Обозначения спектральных линий приведены в

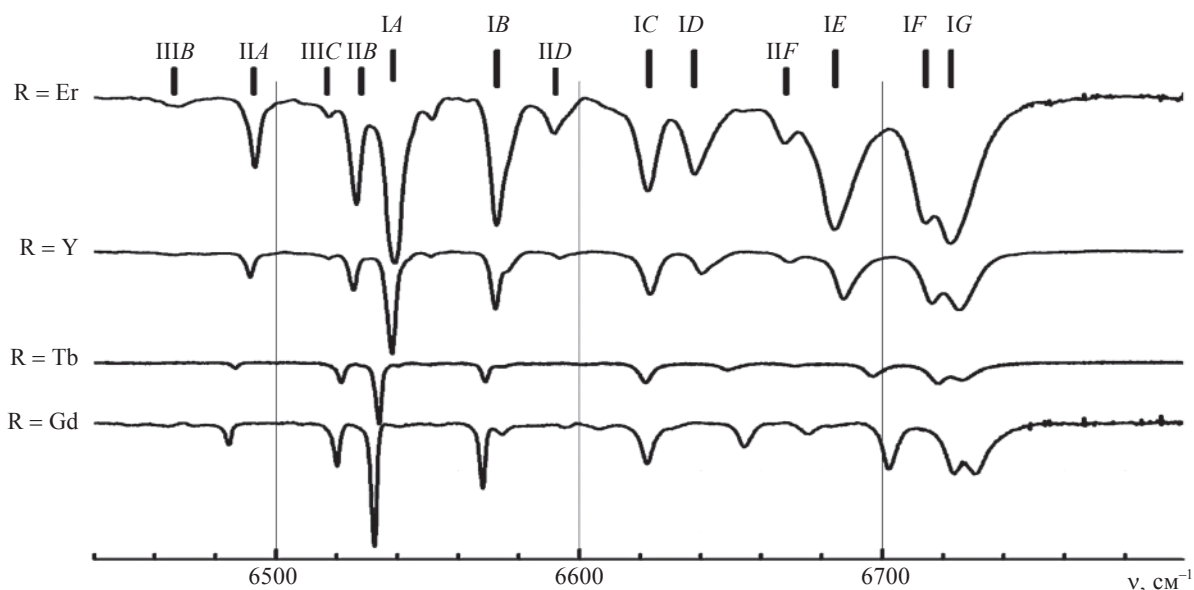


Рис. 1. Спектры пропускания в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в зондовом ионе Er^{3+} в монокристаллах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 50$ К (парамагнитная фаза).

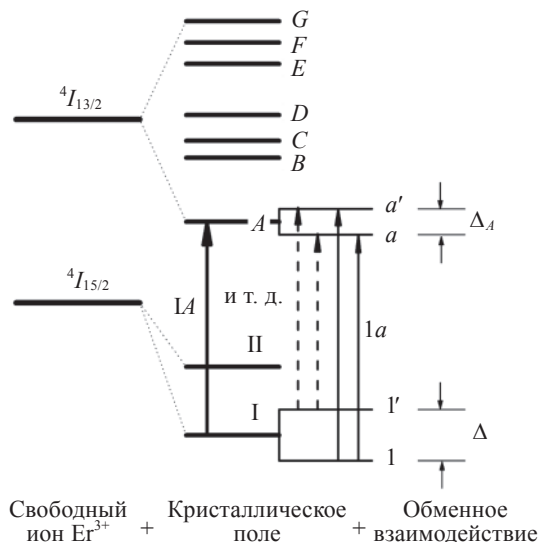


Рис. 2. Схема расщепления энергетических уровней $4I_{15/2}$ и $4I_{13/2}$ иона Er^{3+} .

соответствии со схемой рис. 2. Уровни энергии кримерсова иона Er^{3+} (иона с нечетным числом электронов) в кристаллическом поле симметрии выше кубической расщепляются на $(2J + 1)/2$ штарковских подуровня, каждый из которых в отсутствие магнитного поля остается двукратно вырожденным. Так, например, уровни энергии свободного иона Er^{3+} $4I_{15/2}$, $4I_{13/2}$, $4I_{11/2}$ и т. д. в кристаллическом поле расщепляются на 8, 7, 6 и т. д. штарковских подуровня соответственно. На рис. 2 приведен пример расщепления мультиплетов $4I_{15/2}$ и $4I_{13/2}$ иона Er^{3+} . Римскими цифрами I, II, III и т. д. обозначены кримерсовы дублеты мультиплета $4I_{15/2}$, а большими латинскими буквами A, B, C и т. д. – кримерсовы дублеты мультиплета $4I_{13/2}$. Таким образом, спектральная линия, соответствующая переходу с уровня основного состояния I на уровень A мультиплета $4I_{13/2}$, обозначается IA. Интенсивность спектральных линий, соответствующих переходам с возбужденных штарковских уровней (II, III и т. д.) мультиплета $4I_{15/2}$ будет уменьшаться при понижении температуры в соответствии с законом распределения Больцмана. На рис. 1 эти линии обозначены IIА, IIВ IIС и т. д. Из рис. 1 видно, что положения спектральных линий иона Er^{3+} в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Gd}$) близки, что говорит о близости кристаллического поля в этих соединениях.

Рассмотрим более подробно температурное поведение линии IA в спектре поглощения $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ (1 %) (рис. 3). При $T = 54 \text{ K}$ видна одна широкая линия, расщепление которой становится заметным при 35 K. В результате линия IA расщепляется на 4 компоненты, причем интенсивность двух из них уменьшается при понижении температуры. Подобное поведение спектральных линий можно объяс-

нить снятием кримерсова вырождения при магнитном упорядочении (см. схему рис. 2). Так, уровень I расщепляется на два подуровня 1 и 1', а уровень A – на a и a'. В результате линия, соответствующая переходу IA, расщепляется на 4 компоненты (1a, 1a', 1'a, 1'a'). Переходы 1'a и 1'a' происходят с возбужденного подуровня 1' расщепившегося кримерсова уровня I. Следовательно, при понижении температуры интенсивности линий, соответствующих переходам 1'a и 1'a', будут уменьшаться. Как видно из схемы на рис. 2, расстояние между спектральными линиями 1'a и 1'a' равно величине расщепления Δ_A возбужденного подуровня A, а расстояние между линиями 1a и 1a' – величине расщепления Δ основного состояния I. По расщеплению линии IA в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ (1%) при $T = 5 \text{ K}$ (рис. 3) были получены следующие величины расщепления основного состояния (Δ) и уровня A мультиплета $4I_{13/2}$ (Δ_A) иона Er^{3+} : $\Delta = 1,9 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta_A = 3,8 \text{ cm}^{-1}$.

Сравним расщепление спектральных линий иона Er^{3+} в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Gd}$) на примере линий IE, IF и IG (спектральная область 6660–6800 cm^{-1}) (рис. 4). При магнитном упорядочении линия IE в спектре пропускания $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ (1%) расщепляется на две компоненты (две другие

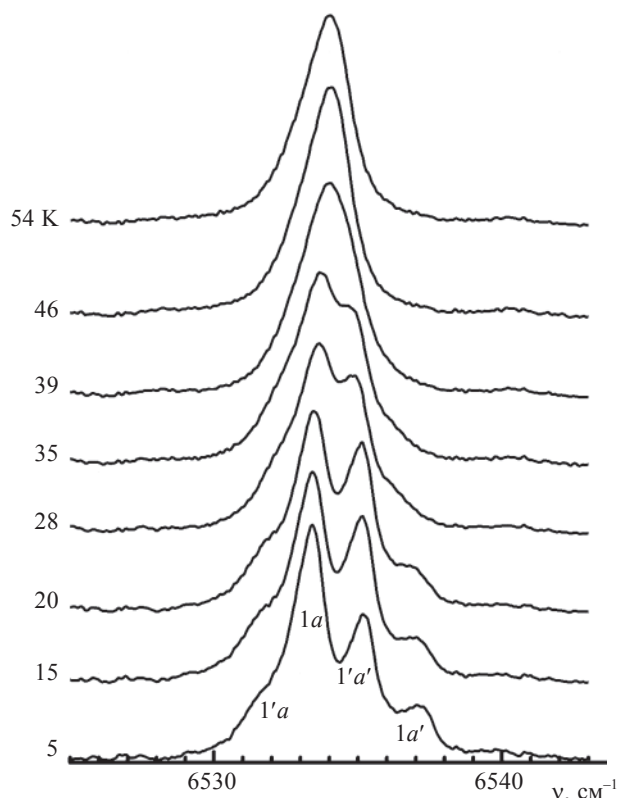


Рис. 3. Линия поглощения IA иона Er^{3+} в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1%) при разных температурах. Обозначения компонент обменного расщепления при $T = 5 \text{ K}$ приведены в соответствии со схемой рис. 2.

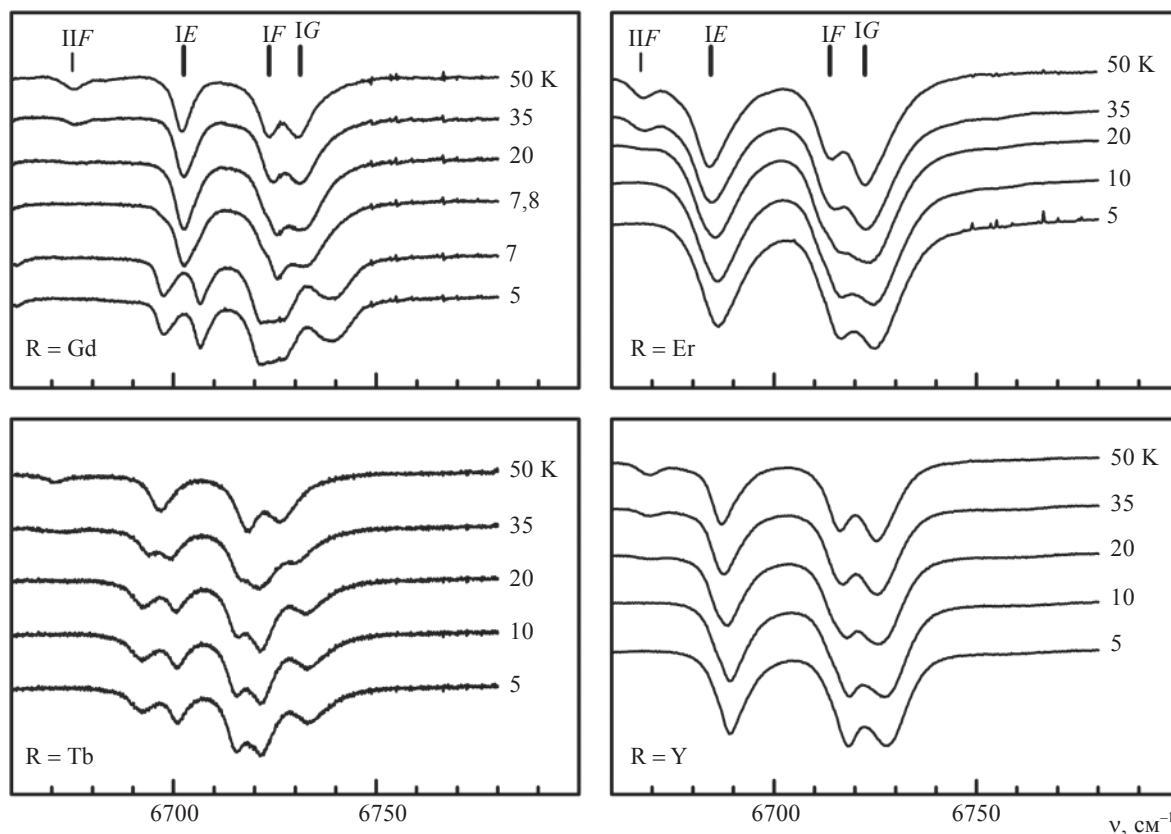


Рис. 4. Линии 1E, 1F и 1G в спектре пропускания в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} в ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при разных температурах.

компоненты обменного расщепления не видны из-за уширения линии (1E). Иная ситуация наблюдается в спектре монокристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}^{3+}$ (1%). При $T < T_N = 37$ К одна широкая линия 1E содержит неразрешенные 4 компонента обменного расщепления. В узком интервале температур между 7,8 и 7 К характер расщепления настолько резко меняется, что при 7 К линия 1E становится дублетом. При этом появляется высокочастотная компонента обменного расщепления линии 1G.

Подобное изменение вида спектра обусловлено спин-переориентационным переходом в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ из легкоплоскостного состояния в области температур $T_R < T < T_N$ в легкоосное состояние при $T < T_R$ [11, 12]. В настоящее время у нас недостаточно данных для объяснения различия значений температур спин-переориентационного перехода для чистого ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($T_R = 9$ К [11, 12]) и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, легированного 1% Er ($T_R \approx 7,5$ К). Возможно, влияет примесь эрбия, анизотропия которого способствует сохранению легкоплоскостного состояния. Возможно также, что это различие обусловлено неконтролируемыми примесями. Для соединений с $R = \text{Y}$ и Er линия 1E практически не изменяется вплоть до самых низких гелиевых температур. Спин-переориентационный переход, харак-

терный для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, не наблюдается в спектрах соединений с $R \neq \text{Gd}$ до 4,2 К.

На рис. 5 приведены расщепления одной из линий (1B) иона Er^{3+} в ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$. По ним определены значения температур T_N магнитного упорядочения: 38 ± 1 К для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 39 ± 1 К для $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, 41 ± 1 К для $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и 37 ± 1 К для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Полученные данные для ферроборатов иттрия, тербия и гадолиния хорошо согласуются с T_N , найденными из измерений зависимостей теплоемкости и магнитной восприимчивости от температуры [10, 11, 13]. Для $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ значение T_N получено впервые.

Расщепление крамеровских дублетов зондового иона Er^{3+} определяется в основном обменным взаимодействием Er–Fe [16]. Область перекрытия экранированных f -оболочек ионов Er^{3+} и R^{3+} значительно меньше области перекрытия f -оболочки Er с протяженной d -оболочкой Fe. Кроме того, как следует из анализа кристаллической структуры, призм RO_6 изолированы и ионы Er^{3+} с ионами Fe^{3+} взаимодействуют через связь Er–O–Fe, длина которой существенно меньше, чем длины связей, через которые может происходить взаимодействие эрбия с редкоземельной подсистемой, а именно Er–O–O–R или Er–O–Fe–O–R. Величины обменных расщепле-

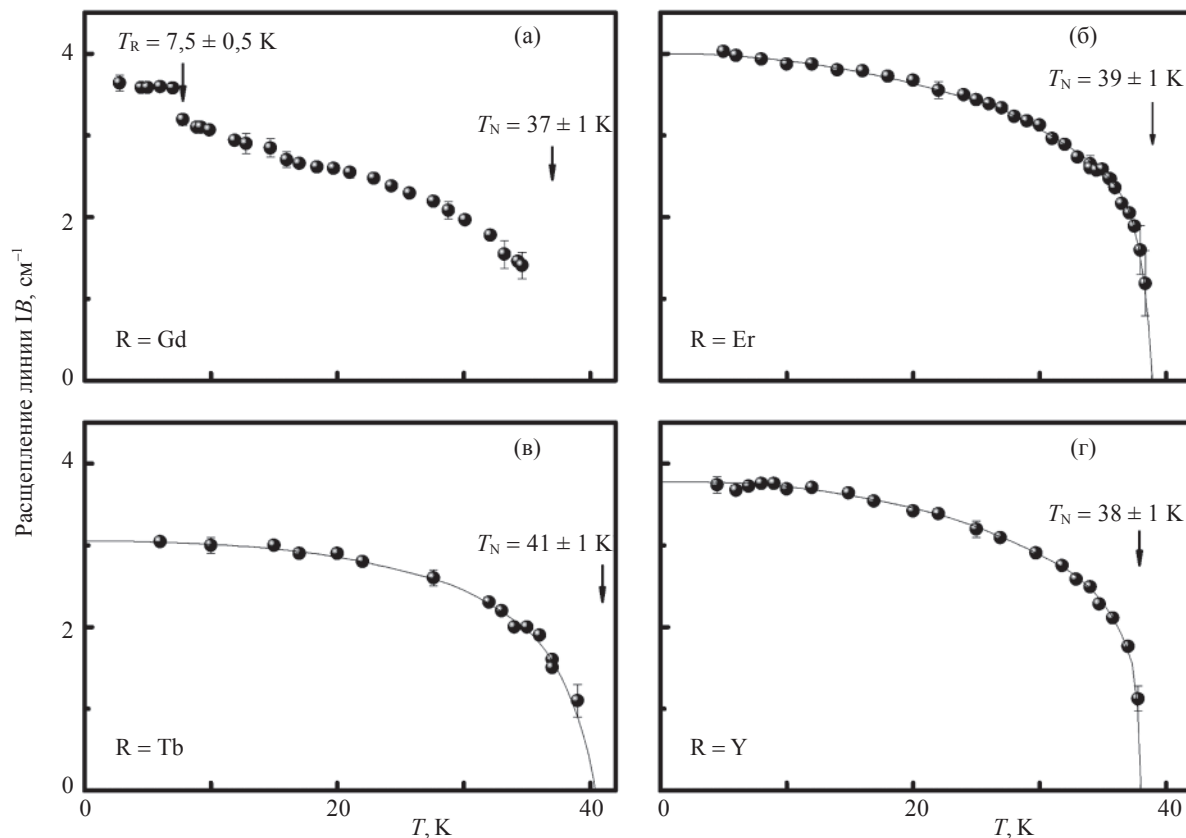


Рис. 5. Зависимости от температуры обменного расщепления линии IB иона Er^{3+} в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

ний кramerсовых дублетов иона Er^{3+} зависят от ориентации магнитных моментов. Это хорошо видно из сравнения расщеплений спектральных линий при температурах выше и ниже температуры спин-переориентационного перехода (рис. 4, 5). Таким образом, зная об ориентации магнитных моментов железа в ферроборате Gd [11, 12] и сравнивая расщепление одной из спектральных линий иона Er^{3+} в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, когда $M_{\text{Fe}} \perp c$ ($T > T_R$) или $M_{\text{Fe}} \parallel c$ ($T < T_R$), с величинами расщепления этой спектральной линии в ферроборатах тербия, иттрия и эрбия, можно сделать вывод об ориентации магнитных моментов в этих соединениях. Для ферроборатов иттрия и эрбия магнитные моменты в магнитоупорядоченном состоянии ориентированы в плоскости, перпендикулярной к оси c , для ферробората тербия – параллельно оси c .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-17346) и проектов в программах фундаментальных исследований ОФН РАН и Президиума РАН. Авторы благодарят М.Н. Попову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Joubert J.C., White W.B., Roy R.J. Synthesis and crystallographic data of some rare earth-iron borates // J. Appl. Cryst. 1968. V. 1. P. 318–319.
2. Белоконева Е.Л., Альшинская Л.И., Симонов М.А., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура $(\text{Nd, Bi})\text{Fe}_3[\text{BO}_3]_4$ // ЖСХ. 1979. Т. 20. С. 542–544.
3. Campá J.A., Cascales C., Gutierrez-Puebla E., Monge M.A., Rasines I., Ruiz-Valero C. Crystal structure, magnetic order, and vibrational behavior in iron rare-earth borates // Chem. Mater. 1997. V. 9. № 1. P. 237–240.
4. Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. X-ray structure determination of the trigonal iron-helicoidal-chain compound $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Acta Cryst. B. 2005. V. 61. P. 481–485.
5. Chen X., Luo Z., Jaque D., Romero J.J., Sole J.G., Huang Y., Jiang A., Tu C. Comparison of optical spectra of Nd^{3+} in $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NAB), $\text{Nd:GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGAB) and $\text{Nd:Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ (NGYAB) crystals // J. Phys. 2001. V. 13. P. 1171–1178.
6. Jaque D. Self-frequency-sum mixing in Nd doped nonlinear crystals for laser generation in the three fundamental colours. The NYAB case // J. Alloys Comp. 2001. V. 323–324. P. 204–209.
7. Huang M., Chen Y., Chen X., Huang Y., Luo Z. A CW blue laser emission by self-sum-frequency-mixing in $\text{Nd}^{3+}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystal // Opt. Commun. 2002. V. 208. P. 163–166.
8. Chukalina E.P., Kuritsin D.Yu., Popova M.N., Bezmaternykh L.N., Kharlamova S.A., Temerov V.L. Magne-

- tic ordering of $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ studied by infrared absorption spectroscopy // *Phys. Lett. A*. 2004. V. 322. P. 239–243.
9. Balaev A.D., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L., Ovchinnikov S.G., Kharlamova S.A. Magnetic properties of trigonal single crystal $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. V. 258–259. P. 532–534.
 10. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., Wakeshima M., Alemi A. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Y, La–Nd, Sm–Ho}$) // *J. Sol. St. Chem.* 2003. V. 172. P. 438–455.
 11. Levitin R.Z., Popova E.A., Chtsherbov R.M. et al. Cascade of phase transitions in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 79. № 9–10. С. 531–534.
 12. Панкрац А.И., Петраковский Г.А., Безматерных Л.Н., Баюков О.А. Антиферромагнитный резонанс и фазовые диаграммы гадолиниевого ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *ЖЭТФ*. 2004. Т. 126. № 4. С. 887–897.
 13. Vasiliev A.N., Popova E.A., Gugim I.A., Bezmaternykh L.N., Hiroi Z. Heat capacity of rare-earth ferroborates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Journ. of Magnetism and Magnetic Materials*. 2006.
 14. Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A., Stolbovaya N.A. Crystallization of trigonal $(\text{Tb, Er})(\text{Fe, Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ phases with hantite structure in bismute trimolibdate-based fluxes // *Crystallogr. Rep.* 2005. V. 50. Suppl. 1. P. 97.
 15. Калашиникова А.М., Павлов В.В., Писарев Р.В., Безматерных Л.Н., Бауер М., Расинг Т. Линейная и нелинейная оптическая спектроскопия гадолиниевого ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Письма в ЖЭТФ*. 2004. Т. 80. № 5. С. 339–343.
 16. Popova M.N. High-resolution spectroscopy of rare earth cuprates and nickelates // *J. Alloys Comp.* 1998. V. 275–277. P. 142–147.